

氏 名	とう へい てつ や 藤 平 哲 也
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2608 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻
学位論文題目	Phonon and related properties of double oxides by first principles calculations (第一原理計算による複合酸化物のフォノンと関連物性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 功 教 授 乾 晴 行 教 授 田 村 剛 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、複合酸化物の構造および格子振動関連物性に関して、フォノン状態の計算を含む第一原理電子状態計算からのアプローチを試みたもので、5章からなっている。

第1章は序論であり、ペロブスカイト化合物をはじめとする複合酸化物における変位型相転移の概略と構造—物性関係解明の重要性、および炭素同素体の振動・熱的性質に関する研究の背景について述べている。

第2章では、 LaAlO_3 の圧力誘起相転移および関連するペロブスカイト化合物のソフトモードの圧力効果に関して、第一原理計算による解析を行っている。ゾーン境界型相転移の典型的物質である LaAlO_3 において、圧力誘起の菱面体晶→立方晶相転移が起こることが2002年に初めて見出された。圧力印加によりゾーン境界ソフトモードが安定化され立方晶へ転移するという振る舞いは、長年信じられていたソフトモード相転移の圧力効果に関する一般則に反するものである。本研究では、実験では観測が困難な秩序パラメータの定量的解析を行い、この化合物のソフトモードの挙動が従来知られていた変位型相転移の一般則に反するものであることを確認した。さらに関連する REAlO_3 、 REGaO_3 化合物におけるソフトモードの系統的な計算を行い、 LaAlO_3 において見出されたのと同様の振る舞いが他の化合物においても観測される可能性があることを示した。また、圧力下におけるソフトモードの振る舞いとペロブスカイト化合物の構造の歪みの度合いを特徴付けるパラメータである許容因子の間に良い相関が見出された。これら一連の計算結果により、ペロブスカイト構造の安定性、相転移挙動の制御における一般的指針へとつながる可能性のある重要な知見が得られた。

第3章では REMO_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)化合物の結晶構造とソフトモードの定量的評価を行っている。まず、ペロブスカイト化合物における構造変化のモデル系をなす、一連の REAlO_3 化合物をとりあげた。この系の構造解析については過去に多数の実験の報告があるが、内部座標まで含めた系統的な解析はいまだなされていない。本研究ではこの系の構造最適化および立方晶相におけるフォノン分散曲線の計算を系統的に行った。立方晶、菱面体晶、斜方晶各相の全エネルギーの比較と、希土類—酸素原子間の結合距離の詳細な解析から、希土類の原子番号の変化にともない、NdとSmのあいだで結晶構造が変化することが示された。また、構造相転移を駆動する立方晶相におけるフォノン不安定性は、希土類の原子番号の増加にともない単調に増大し、Gd以降の化合物においてはゾーン境界に加えてゾーン中心の不安定性も現れることが見出された。この傾向はAlより大きなBサイトイオンを擁する REGaO_3 、 REInO_3 化合物においていっそう顕著になる。これらの化合物は大きすぎるBサイトイオンのためにペロブスカイト構造の安定性の限界に達し、新奇な構造を持つ相への転移が期待される。実際に、 $\text{RE}=\text{Ga}$ 以降の REGaO_3 と全ての REInO_3 においては、空間群 $P6_3cm$ の非ペロブスカイト型六方晶相がペロブスカイト型構造よりも低いエネルギーを有することが確認された。さらに、六方晶相を呈するインジウム複合酸化物の一部において、静水圧によって強誘電的不安定性が増強されるという、きわめて特異な挙動を示す可能性が示唆された。

第4章では炭素同素体および窒化硼素多形の高圧比熱を題材として、擬調和近似による有限温度物性の評価を行っている。

フォノン分散の計算結果は実験で観測されている振動数をよく再現し、グラファイト（六方晶窒化硼素）中の面内のボンド伸縮に関するモードはダイヤモンド（立方晶窒化硼素）中の格子振動よりも高い振動数を持つことが示された。その結果、高温に関連する多形の比熱およびデバイ温度の大小が逆転するという現象が起こる。これらは比熱測定の実験にもとづくいくつかの報告をサポートするものである。

第5章は総括であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、複合酸化物の構造とフォノンに関連した物性を第一原理計算から定量化したものであり、主たる成果は次のとおりである。

複合酸化物におけるさまざまな物性の発現において、ソフトフォノンモードにより駆動される変位型構造相転移がしばしば本質的な役割を演じる。本研究では、系統的な相転移、構造変化を示す一連の $REMO_3$ (RE =希土類, $M=Al, Ga, In$) 化合物をモデル系としてとりあげ、ソフトフォノンモードの振る舞いと構造変化について、第一原理計算により定量的に調べている。

$LaAlO_3$ における圧力誘起相転移の研究では、実験では観測が困難な秩序パラメータの定量的解析が可能であることを示すとともに、この化合物のソフトモードの挙動が従来知られていた変位型相転移の一般則に反するものであることを確認した。一連の $REAlO_3$ および $REGaO_3$ 化合物についての系統的計算の結果と合わせて得られた知見は、長年信じられてきたソフトモード（格子不安定性）の圧力効果に関する常識を覆すものである。

さらに本研究の計算結果から、一部の $REInO_3$ 化合物において静水圧により強誘電性が増強されるという特異な振る舞いを示す可能性が示唆された。このような予測を従来の経験に頼った材料探索から導くのは困難であり、フォノン分散関係の第一原理計算にもとづく本研究の方法が、ソフトモード相転移をはじめとする化合物のフォノン関連物性の解析、予測における強力な手段となることが示された。

このような一連の複合酸化物の研究の他にも、炭素や窒化硼素に関してフォノン状態および熱力学物性値の計算を行い、重要な知見を得た。

以上、本論文はフォノンおよび関連物性の問題に対する第一原理計算手法の有効性を示すばかりでなく、得られた知見は結晶質材料の構造、相転移の制御における一般的指針を与える有用なものであり、その成果は学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。